

# LIGHT AMPLIFICATION GLASS

**Publication number:** JP2002145636

**Publication date:** 2002-05-22

**Inventor:** TANABE SETSUHISA; SUGIMOTO NAOKI; KUROIWA YUTAKA

**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD

**Classification:**

- **international:** G02B6/00; C03C3/062; C03C3/068; C03C3/095; C03C3/15; C03C3/155; C03C4/00; C03C4/12; C03C13/04; H01S3/06; H01S3/17; G02B6/00; C03C3/062; C03C3/076; C03C3/12; C03C4/00; C03C13/00; H01S3/06; H01S3/17; (IPC1-7): C03C4/12; C03C3/062; C03C3/068; C03C3/095; C03C3/15; C03C3/155; G02B6/00; H01S3/17

- **European:** C03C3/062; C03C3/068; C03C3/095; C03C3/15; C03C3/155; C03C4/00N; C03C4/12; C03C13/04D2; C03C13/04F

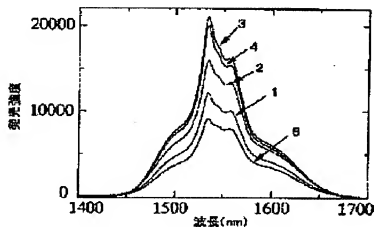
**Application number:** JP20000337990 20001106

**Priority number(s):** JP20000337990 20001106

Report a data error here

## Abstract of JP2002145636

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide light amplification glass hardly causing the reduction of luminous efficiency due to concentration extinction and having high glass transition point. **SOLUTION:** In this light amplification glass, Er of, by mass, 0.01 to 10% is added to matrix glass. The matrix glass contains 20 to 80% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.01 to 10% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 to 75% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> and 0.1 to 35% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+WO<sub>3</sub>+TeO<sub>2</sub>.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145636

(P2002-145636A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>           | 識別記号  | F I     | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|-------------------------------------|-------|---------|-------------------------|
| C 0 3 C                             | 4/12  | C 0 3 C | 4/12                    |
|                                     | 3/062 |         | 3/062                   |
|                                     | 3/068 |         | 3/068                   |
|                                     | 3/095 |         | 3/095                   |
|                                     | 3/15  |         | 3/15                    |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く |       |         |                         |

(21) 出願番号 特願2000-337990(P2000-337990)

(22) 出願日 平成12年11月6日 (2000.11.6)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 田部 勢津久

京都府京都市伏見区深草西浦町3-89 シ  
ヤトー深草1st20A

(72) 発明者 杉本 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72) 発明者 黒岩 裕

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

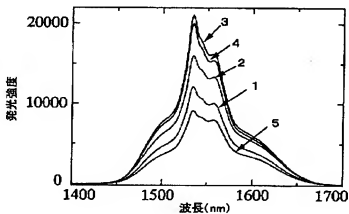
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光増幅ガラス

(57) 【要約】

【課題】 温度消光による発光効率の低下が起りにくく、かつガラス転移点が高い光増幅ガラスの提供。

【解決手段】 マトリクスガラスに質量百分率表示で O . 0 1 ~ 1 0 % の E r が添加されている光増幅ガラスであつて、該マトリクスガラスがモル%表示で、B i 2 O 3 を 2 0 ~ 8 0 % 、 Y b 2 O 3 を O . 0 1 ~ 1 0 % 、 B 2 O 3 + S i O 2 を 5 ~ 7 5 % 、 G a 2 O 3 + W O 3 + T a O 2 を O . 1 ~ 3 5 % 含有する光増幅ガラス。



|           |
|-----------|
| FP02-0205 |
| (JP)      |
| 07.10.30  |
| OA        |

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリクスガラスに質量百分率表示で、 $0.1 \sim 1.0\%$ のErが添加されている光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスがモル%表示で、 $B_2O_3$ を $20 \sim 80\%$ 、 $Yb_2O_3$ を $0.01 \sim 1.0\%$ 含有し、かつ、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の少なくともいずれか一方を含有し、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の含有量の合計が $5 \sim 7.5\%$ であり、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ からなる群の1種以上を含有し、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ の含有量の合計が $0.1 \sim 3.5\%$ である光増幅ガラス。

【請求項2】マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル%表示で、

$B_2O_3$   $20 \sim 80\%$ 、

$Yb_2O_3$   $0.01 \sim 1.0\%$ 、

$B_2O_3$   $0 \sim 60\%$ 、

$SiO_2$   $0 \sim 60\%$ 、

$Ga_2O_3$   $0 \sim 30\%$ 、

$WO_3$   $0 \sim 30\%$ 、

$TeO_2$   $0 \sim 30\%$ 、

$Al_2O_3$   $0 \sim 10\%$ 、

$Ga_2O_3$   $0 \sim 30\%$ 、

$CaO$   $0 \sim 2\%$ 、

$TiO_2$   $0 \sim 30\%$ 、

$SnO_2$   $0 \sim 30\%$ 、

から本質的になる請求項1に記載の光増幅ガラス。

【請求項3】マトリクスガラスがモル%表示で、 $B_2O_3$ を $35 \sim 50\%$ 、 $Yb_2O_3$ を $0.5 \sim 5\%$ 、 $SiO_2$ を $25 \sim 40\%$ 、 $Ga_2O_3$ を $10 \sim 20\%$ 、 $CaO$ を $0.1 \sim 0.5\%$ 含有する請求項2に記載の光増幅ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光増幅ガラスに関する。特に、 $1.53 \sim 1.63 \mu m$ の波長の光に対し広帯域で増幅可能な光増幅ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】光通信分野への応用を目的として、マトリクスガラスにEr（エルビウム）を添加した光増幅ガラスをコアとした光ファイバ増幅器（EDFA）の研究開発が進められている。従来提案されている代表的なEDFAとして、前記マトリクスガラスが石英系ガラスであるEr添加石英系ファイバ、前記マトリクスガラスがフッ化物ガラスであるEr添加フッ化物ファイバが挙げられる。一方、将来見込まれる通信サービスの多様化に対応するために、伝送容量の拡大が可能な波長多重光通信方式（WDM）が提案されている。WDMは、波長多重のチャンネル数を増加させて伝送容量の増大を図るものであり、前記EDFAのWDMへの応用も検討されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来知られているEr添加石英系ファイバには、そのファイバ単位長さあたりの光増幅率を増大させるためにEr添加量を増加していくと濃度消光によって発光効率が低下し、かえってファイバ単位長さあたりの光増幅率が低下する問題があった。たとえば、1999年にAcademic Press社から発行されたEr-doped fiber amplifiers（Erドープファイバ増幅器）という書物の113頁には、Er添加石英系ファイバにおいてEr<sup>3+</sup>の濃度が $0.04 \text{ mol}\%$ でも濃度消光が起こる旨の記載がある。石英系ガラスであるマトリクスガラスを $100\%$ としたときの質量百分率表示で前記濃度を表すと $0.11\%$ である。

【0004】Er添加石英系ファイバにおいては、濃度消光のため、Er添加量増加によってファイバ単位長さあたりの光増幅率を増大させ短いファイバによって所望の光増幅率を得ることは困難であり、その使用長は典型的には $10 \sim 30 \text{ m}$ またはそれ以上であった。

【0005】また、Er添加フッ化物ファイバには、光増幅のための励起光の強度が大きくなると熱的に損傷するおそれがあった。これはフッ化物ガラスのガラス転移点 $T_g$ が低く、典型的には $320^\circ\text{C}$ 以下であることによる。

【0006】近年、WDMシステムの開発の進展にもなつてコンパクトな光増幅器が求められており、そのような光増幅器に用いられる光増幅媒体のコンパクト化が望まれている。光増幅媒体のコンパクト化、すなわち短い光増幅媒体によって所望の光増幅を得るためには、濃度消光による発光効率の低下が起こりにくいこと、および、励起光による熱的損傷のおそれがないことが求められる。

【0007】本発明は、以上の課題を解決し、濃度消光による発光効率の低下が起こりにくく、かつ $T_g$ が高い光増幅ガラスの提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、マトリクスガラスに質量百分率表示で、 $0.1 \sim 1.0\%$ のErが添加されている光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスがモル%表示で、 $B_2O_3$ を $20 \sim 80\%$ 、 $Yb_2O_3$ を $0.01 \sim 1.0\%$ 含有し、かつ、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の少なくともいずれか一方を含有し、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の含有量の合計が $5 \sim 7.5\%$ であり、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ からなる群の1種以上を含有し、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ の含有量の合計が $0.1 \sim 3.5\%$ である光増幅ガラスを提供する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の光増幅ガラス（以下本発明のガラスという。）は光増幅媒体であり、通常、コア／クラッド構造を有するガラスファイバまたは同構造を有する平面導波路のコアガラスとして使用される。

【0010】本発明のガラスの $T_g$ は $360^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。その理由は、光増幅のための励起光として強度の大きいレーザー光を使用するとガラスの温度が局所的に高くなり、 $T_g$ が $360^\circ\text{C}$ 未満では、ガラスが熱的に損傷し、その結果光増幅が増加して光増幅が不十分となるおそれがあるからである。より好ましくは $400^\circ\text{C}$ 以上、特に好ましくは $420^\circ\text{C}$ 以上である。

【0011】本発明におけるマトリクスガラスには光増幅機能を付与するために $E_r$ が添加される。マトリクスガラスを100%としたときの $E_r$ の質量百分率表示の添加量( $E_r$ 添加量)が0.01%未満では、所望の光増幅が得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.3%以上である。10%超では、ガラス化が困難になる。または、温度消光のためにかえって光増幅率が低下する。好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下である。光増幅媒体の長さを小さくしたい場合には $E_r$ 添加量を多くすることが好ましく、たとえば1%以上とすることが好ましい。

【0012】次に、本発明におけるマトリクスガラスの成分について、モル%を単に%と表示して以下に説明する。 $B_2O_3$ は必須成分である。その含有量が20%未満では利得が得られる波長幅 $\Delta\lambda$ が小さい。好ましくは30%以上、より好ましくは35%以上、特に好ましくは40%以上である。80%超では、ガラス化が困難になる。ファイバ加工時に失透する、または $T_g$ が低くなりすぎる。好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下、特に好ましくは50%以下である。ここでの失透とは結晶析出の顕著なものであり、ファイバ加工時にファイバ切れを起こしたり、光増幅ガラスファイバとしての使用時にファイバ破壊を起こしたりするものである。

【0013】 $Yb_2O_3$ は温度消光を起こりにくくする効果または光増幅率を増大させる効果を有し、必須である。0.01%未満では前記効果が小さい。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.5%以上である。10%超ではガラス化が困難になる。好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下である。

【0014】 $B_2O_3$ および $SiO_2$ はネットワークフォーマーであり、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、少なくともいずれか一方は含有しなければならない。これらの含有量の合計が5%未満では、ガラス化が困難になる、またはファイバ加工時に失透する。より好ましくは10%以上、さらに好ましくは15%以上、特に好ましくは19%以上、最も好ましくは25%以上である。75%超では光増幅率が低下する。より好ましくは60%以下、さらに好ましくは55%以下、特に好ましくは45%以下、最も好ましくは40%以下である。

【0015】 $B_2O_3$ の含有量は75%以下でなければならないが、好ましくは60%以下、より好ましくは45

%以下、特に好ましくは30%以下である。 $B_2O_3$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。

【0016】 $SiO_2$ の含有量は75%以下でなければならないが、好ましくは60%以下、より好ましくは50%以下、特に好ましくは45%以下、最も好ましくは40%以下である。 $SiO_2$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。より好ましくは10%以上、特に好ましくは19%以上、最も好ましくは25%以上である。

【0017】 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ は $\Delta\lambda$ を大きくする成分であり、これら3成分の1種以上を含有しなければならない。これらの含有量の合計が0.1%未満では $\Delta\lambda$ が小さくなる。好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上、特に好ましくは10%以上である。35%超では光増幅率が低下する。好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。

【0018】 $Ga_2O_3$ の含有量は30%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以下である。 $Ga_2O_3$ を含有する場合、その含有量は、好ましくは1%以上、より好ましくは5%以上、特に好ましくは10%以上である。

【0019】 $WO_3$ の含有量は30%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下である。 $WO_3$ を含有する場合、その含有量は、好ましくは1%以上、より好ましくは3%以上である。

【0020】 $TeO_2$ の含有量は30%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以下である。 $TeO_2$ を含有する場合、その含有量は、好ましくは1%以上、より好ましくは3%以上である。

【0021】本発明におけるマトリクスガラスは、下記酸化物基準で、

|           |          |
|-----------|----------|
| $B_2O_3$  | 20~80%   |
| $Yb_2O_3$ | 0.01~10% |
| $B_2O_3$  | 0~60%    |
| $SiO_2$   | 0~60%    |
| $Ga_2O_3$ | 0~30%    |
| $WO_3$    | 0~30%    |
| $TeO_2$   | 0~30%    |
| $Al_2O_3$ | 0~10%    |
| $Ga_2O_3$ | 0~30%    |
| $CaO_2$   | 0~2%     |
| $TiO_2$   | 0~30%    |
| $SnO_2$   | 0~30%    |

から本質的になることが好ましい。

【0022】 $B_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ については先に説明したのでこれら7成分以外の成分について以下に説明する。

【0023】 $Al_2O_3$ は必須ではないが、ガラス作製時

の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために10%まで含有してもよい。10%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは9%以下、さらに好ましくは8%以下、特に好ましくは7%以下、最も好ましくは5%以下である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する場合、その含有量は0.1%以上であることが好ましい。より好ましくは1%以上、特に好ましくは2%以上である。

【0024】ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の少なくともいずれか一方を含有し、これらの含有量の合計が30%以下であることが好ましい。30%超ではガラス化が困難になるおそれがある、またはガラス転移点が低くなりすぎるおそれがある。より好ましくは25%以下である。また、前記含有量の合計は、好ましくは1%以上、より好ましくは3%以上、特に好ましくは10%以上である。

【0025】GeO<sub>2</sub>は必須ではないが、ガラス形成を容易にする効果、または屈折率を高くする効果を有し、30%まで含有してもよい。30%超ではガラスが結晶化しやすくなる。好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。GeO<sub>2</sub>を含有する場合、その含有量は0.1%以上であることが好ましい。より好ましくは1%以上である。

【0026】CeO<sub>2</sub>は必須ではないが、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がガラス融液中で金属ビスマスとなって析出したガラスの透明性を低下させるのを防止するために、2%まで含有してもよい。2%超ではガラスの黄色またはオレンジ色の着色が顕著になり透過率が低下する。好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下である。CeO<sub>2</sub>を含有する場合、その含有量は0.1%以上であることが好ましい。透過率を高めた場合はCeO<sub>2</sub>を実質的に含有しないことが好ましい。

【0027】TiO<sub>2</sub>およびSnO<sub>2</sub>はいずれも必須ではないが、ファイバ加工時の失透を抑制するために、それぞれ30%までの範囲で含有してもよい。それぞれの含有量は10%以下であることがより好ましい。

【0028】本発明における好ましいマトリクスガラスは本質的に上記成分からなるが、他の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。該「他の成分」の含有量の合計は10%以下であることが好ましい。たとえば、ファイバ加工時の失透を抑制するため、またはガラス化を容易にするために、MgO、CaO、SrO、BaO、ZrO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CdO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO等を含有してもよい。

【0029】本発明のガラスの製造方法については特に制限はなく、たとえば、原料を調合して混合し、白金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやシリウムルツボに入れ、800~1300℃で空气中で溶解し、得られた融液を所定のモールドにキャストする溶融法によって製造できる。また、ソルゲル法や気相蒸着法などの溶

融法以外の方法で製造してもよい。このようにして作製したガラスからプリフォームを作成してファイバ化したり、二重ルツボ法によってファイバ化することによって光増幅ガラスファイバを作製できる。

【0030】

【実施例】表のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からCeO<sub>2</sub>までの欄にモル%表示で示す組成のマトリクスガラスにErを添加したガラスを、1200℃で溶解する溶融法により作製した。Er添加量は、マトリクスガラスを100%とする質量百分率表示で示す。例1~4は実施例、例5は比較例である。

【0031】例1~5のガラスに、波長980nmのレーザ光を照射して発光スペクトルを測定した。発光強度の単位を任意単位として、発光スペクトルを図1に、発光強度のピーク値を表に、それぞれ示す。また、波長1.55μmにおける屈折率nをエリブソメータにより、ガラス転移点T<sub>g</sub> (単位:℃)を示差熱分析(DTA)により、それぞれ測定した。結果を表に示す。

【0032】例1~5のガラスのEr添加量は質量百分率表示で2.5%であって、前記Er添加石英系ファイバにおいて濃度消光が起るEr添加量0.11%よりも大きいにもかかわらず、例1~5においては顕著な濃度消光は認められず光増幅が可能であることを示す。これは例1~5におけるマトリクスガラスがBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスであることによると考えられる。なかでも例1~4のガラスの発光強度は、Er添加量が例1~4と同じであって、かつYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しない例5のガラスの発光強度に比べて大きく、より濃度消光が起りにくいものであることがわかる。

【0033】

【表1】

|                                | 例1    | 例2    | 例3    | 例4    | 例5   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 42.6  | 42.6  | 42.6  | 42.6  | 42.6 |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.7   | 1.4   | 2.8   | 2.8   | —    |
| SiO <sub>2</sub>               | 36.0  | 34.3  | 32.9  | 36.6  | 36.7 |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.0  | 18.0  | 18.0  | 18.0  | 18.0 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.6   | 8.6   | 8.6   | 0.8   | 8.6  |
| CeO <sub>2</sub>               | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2  |
| Er                             | 2.6   | 2.6   | 2.6   | 2.6   | 2.6  |
| n                              | 2.02  | 2.02  | 2.02  | 2.03  | 2.02 |
| T <sub>g</sub>                 | 490   | 493   | 490   | 495   | 485  |
| 発光強度                           | 12168 | 16064 | 21080 | 20026 | 9118 |

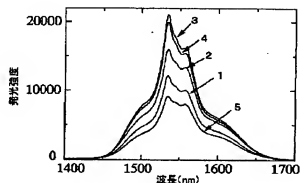
【0034】

【発明の効果】本発明によれば、励起光として強度の大きいレーザ光を使用しても熱的な損傷が起りにくく、かつ、濃度消光の起こりにくい光増幅ガラスが得られ、光増幅媒体のコンパクト化、さらには光増幅器のコンパクト化が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】例1～例5の光増幅ガラスの発光スペクトルを示す図。

【図1】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 |       | 識別記号  | F I           | テマコード (参考) |
|-----------------|-------|-------|---------------|------------|
| C O 3 C         | 3/155 |       | C O 3 C 3/155 |            |
| G O 2 B         | 6/00  | 3 7 6 | G O 2 B 6/00  | 3 7 6 B    |
| H O 1 S         | 3/17  |       | H O 1 S 3/17  |            |

F ターム (参考) 2H050 AB18Z AB29Z AD00

4G062 AA04 AA06 BB01 BB05 BB07  
 CC10 DA01 DA02 DA03 DA04  
 DA05 DA06 DA10 DB01 DB02  
 DB03 DC01 DC02 DC03 DC04  
 DC05 DC06 DD01 DE01 DF01  
 EA01 EB01 EC01 ED01 EE01 30  
 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01  
 FB02 FB03 FB04 FG01 FD01  
 FD02 FD03 FD04 FE01 FE02  
 FE03 FE04 FF01 FG01 FH01  
 FJ01 FK01 FL01 FL02 FL03  
 GA04 GA05 GA06 GA07 GB01  
 GC01 GD01 GD02 GD03 GD04  
 GE01 HH01 HH03 HH05 HH06  
 HH07 HH08 HH09 HH11 HH13  
 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 40  
 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03  
 KK05 KK06 KK07 KK08 KK10  
 MM04 NN01  
 5F072 AB09 AK06 JJ05 JJ20 RR01  
 YY17